

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 31 39 618 A1

⑯ Int. Cl. 3:
C 09 D 3/49
C 09 D 5/25
H 05 B 3/00

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
08.10.80 US 194975

⑯ Aktenzeichen:
⑯ Anmeldetag:
⑯ Offenlegungstag:

P 31 39 618.6
6. 10. 81
2. 9. 82

⑯ Erfinder:
Pauze, Denis Robert, Glenville, N.Y., US

⑯ Anmelder:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

⑯ Vertreter:
Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000
Frankfurt

Patentscheinnummer

Vorgezogene Offenlegung gem. § 24 Nr. 2 PatG beantragt

⑯ »Lösliche, für die Isolierung elektrischer Leiter geeignete Überzugszubereitung«

Die Erfindung betrifft elektrische Überzugszubereitungen mit einem Gehalt an gemischten Polyesterimiden und 1 bis 20 Gewichtsprozent Gesamtfeststoffen eines Amidimids mit Ester-Endgruppen. Derartige Zubereitungen liefern Isolationsüberzüge auf elektrischen Leitern, die eine überlegene Glätte, auch nach Beschichtungsarbeitsweisen mit hoher Geschwindigkeit, aufweisen.
(31 39 618)

DE 31 39 618 A1

DE 31 39 618 A1

10.10.

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

6000 Frankfurt/Main 1, 5.Okt.1981
Kaiserstrasse 41 Um./Dr.Sb./he.
Telefon (0611) 235555
Telex 04-16759 mapat d
Postscheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

8785-60IN-623

GENERAL ELECTRIC COMPANY

1 River Road
Schenectady, N.Y./U.S.A.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Lösliche, für die Isolierung elektrischer Leiter geeignete Überzugszubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus
 - (A) einem Polyesterimid, erhalten durch Erhitzen der nachfolgenden Bestandteile, nämlich
 - (a) eines aromatischen Diamins,
 - (b) eines aromatischen Carbonsäureanhydrids, das zumindest eine weitere Carbonsäuregruppe enthält,
 - (c) von Terephthalsäure oder einem reaktionsfähigen Derivat derselben,
 - (d) eines mehrwertigen Alkohols mit zumindest drei Hydroxylgruppen,
 - (e) eines Alkylen glykols,
 - und 1 bis 20 Gewichtsprozent Gesamt feststoffen von
 - (B) einem Polyesteramidimid, erhalten durch Erhitzen
 - (a) einer Tricarbonsäure-Verbindung,
 - (b) eines Polyamins, und
 - (c) einer aliphatischen Dicarbonsäure, und anschließendem Erhitzen mit
 - (d) einem Alkylen glykol,
- enthält.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch ge-

k e n n z e i c h n e t, daß der Feststoffgehalt zumindest 25 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Gesamtzubereitung beträgt und die Zubereitung homogen dispergiert in einem Lösungsmittelmedium vorliegt, das überwiegend Kresol, allein, oder in weiterer Kombination mit einem Kohlenwas-serstoff, enthält.

3. Zubereitung nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß das Erhitzen bei einer Tempe-
ratur im Bereich von etwa 190°C bis etwa 250°C durchgeführt
wird.

4. Zubereitung nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß sie auch ein Alkyltitanat ent-
hält.

5. Überzug für elektrische Leiter, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß er ein gemischtes Polyester-
imid-Polyesteramidimid-Produkt enthält, erhalten durch
Erhitzen der nachfolgenden Bestandteile auf Temperaturen
im Bereich von etwa 180°C bis etwa 220°C, nämlich von

- (A) (a) Methylendianilin,
- (b) Trimellithsäureanhydrid,
- (c) Terephthalsäure,
- (d) Tris(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat,

und

(e) Äthylenglykol, und

- (B) (a) Trimellithsäureanhydrid,

(b) Methylendianilin,

(c) Azelain- oder Adipinsäure, und
anschließend,

(d) Äthylenglykol

bis zwei Harze erhalten werden, und Mischen derselben unter

Gewährleistung eines Gehaltes von 1 bis 20 Gewichtsprozent an Gesamtfeststoffen von B.

6. Drahtlack für einen elektrischen Leiter nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er auch Tetraisopropyltitanat enthält.

7. Elektrischer Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer kontinuierlichen Ummantelung der gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Harzzubereitung nach Anspruch 1 versehen ist.

8. Elektrischer Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer kontinuierlichen Ummantelung der gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Harzzubereitung nach Anspruch 5 versehen ist.

9. Elektrischer Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer kontinuierlichen Ummantelung der gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Harzzubereitung nach Anspruch 1, und einer zweiten kontinuierlichen Ummantelung von geringerer Wandstärke aus einem Drahtlack von verschiedenartigem Typ, welche die Polyesterimid-Polyesteramidimid-Ummantelung unmittelbar umhüllt, versehen ist.

10. Elektrischer Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer kontinuierlichen Ummantelung der gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Harzzubereitung nach Anspruch 5, und einer zweiten kontinuierlichen Ummantelung von geringerer Wandstärke aus einem Drahtlack von verschiedenartigem Typ, welche die Polyesterimid-Polyesteramidimid-Ummantelung unmittelbar umhüllt, versehen ist.

06.10.81

- 4 -

11. Elektrischer Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer kontinuierlichen Ummantelung eines ersten Drahtlacks, der frei von gemischtem Polyesterimid-Polyesteramidimid ist, und einer zweiten kontinuierlichen Ummantelung von geringerer Wandstärke aus einer gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Zubereitung mit hohem Feststoffgehalt nach Anspruch 1, welche die erste Drahtlack-Ummantelung unmittelbar umhüllt, versehen ist.

12. Elektrischer Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer kontinuierlichen Ummantelung eines ersten Drahtlacks, der frei von gemischtem Polyesterimid-Polyesteramidimid ist, und einer zweiten kontinuierlichen Ummantelung von geringerer Wandstärke aus einer gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Zubereitung mit hohem Feststoffgehalt nach Anspruch 5, welche die erste Drahtlack-Ummantelung unmittelbar umhüllt, versehen ist.

06.10.81

3139618

5.

Lösliche, für die Isolierung elektrischer Leiter
geeignete Überzugszubereitung

Diese Erfindung betrifft gemischte Polyesterimid-Polyester-
amidimid-Überzugszubereitungen und damit beschichtete elek-
trische Leiter.

Die US-PS 3 697 471 beschreibt eine Gruppe von Polyester-
imid-Harzen, die durch Umsetzen von zumindest einer mehr-
basischen Säure oder einem funktionellen Derivat davon,
und zumindest einem vielwertigen Alkohol oder einem funk-
tionellen Derivat davon hergestellt werden, wobei zumindest
einer der Reaktionsteilnehmer zumindest einen fünfgliedri-
gen Imidring zwischen den funktionellen Gruppen des Moleküls
aufweist. Es wird weiterhin offenbart, daß die Reaktions-
teilnehmer in einer kommerziellen Kresolmischung erhitzt
und anschließend weiter in einer Mischung aus Naphtha und
Kresol verdünnt und als Drahtlack für die Beschichtung von
Kupferdraht zur Herstellung einer harten, thermisch bestän-
digen Isolierung dafür verwendet werden können. Die US-PS
3 426 098 beschreibt Polyesterimid-Harze, in welchen der
gesamte vielwertige Alkohol oder ein Teil davon Tris(2-

005.10.01

- 2 - 6

hydroxyäthyl)-isocyanurat enthält.

Die US-PS 3 555 113 beschreibt Mischungen aus polymeren Amidimidester-Drahtlacken und damit beschichtete Leiter. In dieser Patentschrift wird darauf hingewiesen, daß kalte Mischungen aus polymeren Amidimidestern und von 20 bis 60 % eines Terephthalsäurepolyesters Block-Copolymere bilden, wenn sie auf einem Leiter abgeschieden und gehärtet werden. Von derartigen Überzügen wird angegeben, daß sie eine bessere thermische Haltbarkeit als Überzüge aus den Polyamid-imidester-Harzen allein besitzen.

Die US-PS 3 865 785 beschreibt Polyesteramidimid-Überzugszubereitungen mit besseren Wärmeschock-Eigenschaften als die Polyesterimid-Harze allein.

In allen Fällen, wo Polyesterimid-Harz als Überzug verwendet wird, ist die Glätte ein Problem, insbesondere dann, wenn höhere Beschichtungsgeschwindigkeiten angewandt wurden. Der Mangel an Glätte und die Blasenbildung verleihen nicht nur ein schlechtes Aussehen, sondern es werden auch die elektrischen Eigenschaften verschlechtert, wie dies durch die Anzahl der Brüche in der Isolierung in einer gegebenen Drahtlänge, z.B. in einer Länge von 61 m (200 feet) gemessen wird. Diese Probleme können bis zu einem gewissen Grade durch Verringerung der Beschichtungsgeschwindigkeit überwunden werden, jedoch führt dies zu Verlusten an Energie und Produktivität.

Es wurde nun gefunden, daß das Zumischen einer überraschend kleinen Menge eines Amidimid-Harzes mit Ester-Endgruppen in eine größere Menge eines Polyesterimid-Harzes eine Zubereitung liefert, die rasch und glatt in einer herkömmlichen

- 3 - 7.

Drahtbeschichtungsanlage läuft. Der beschichtete Draht ist, wie man ersehen kann, sowohl im Aussehen, als auch in den elektrischen Eigenschaften den besten beschichteten Drähten, die man im allgemeinen mit Polyesterimid allein erhalten kann, überlegen. Die gemischte Zubereitung kann als solche verwendet, sie kann zur Herstellung von dicken Schichten allein, und sie kann als Unterschicht oder als eine Ober- schicht bei zweifach- oder mehrfachbeschichteten Leitern aller herkömmlichen Typen eingesetzt werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden lösliche, für die Isolierung elektrischer Leiter geeignete Überzugszuberei- tungen geschaffen, die eine Mischung aus

- (A) einem Polyesterimid, erhalten durch Erhitzen der nach- folgenden Bestandteile, nämlich
- (a) eines aromatischen Diamins,
 - (b) eines aromatischen Carbonsäureanhydrids, das zumin- dest eine weitere Carbonsäuregruppe enthält,
 - (c) von Terephthalsäure oder einem reaktionsfähigen Derivat derselben,
 - (d) eines mehrwertigen Alkohols mit zumindest drei Hy- droxylgruppen,
 - (e) eines Alkylenglykols,

und 1 bis 20 Gewichtsprozent Gesamtfeststoffen von

- (B) einem Polyesteramidimid, erhalten durch Erhitzen
- (a) einer Tricarbonsäure-Verbindung,
 - (b) eines Polyamins, und
 - (c) einer aliphatischen Dicarbonsäure, und anschließendem Erhitzen mit
 - (d) einem Alkylenglykol,

enthalten.

Unter den bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden

DE 10181

- 8 -

Erfindung sind elektrische Überzugszubereitungen, wie oben definiert, in welchen der Feststoffgehalt zumindest 25 Gewichtsprozent beträgt, solche, in welchen das Erhitzen bei einer Temperatur im Bereich von etwa 190° bis etwa 250°C durchgeführt wird, solche, die in einem Lösungsmittel, das Kresol allein, oder in Kombination mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff enthält, homogen dispergiert sind, und solche, die auch ein Alkyltitanat enthalten.

Durch die vorliegende Erfindung werden auch elektrische Leiter umfaßt, die mit einem kontinuierlichen Überzug der neuen Drahtlacke, als einziger Überzug, oder als Unterschicht, oder als Oberschicht, versehen und bei erhöhten Temperaturen gehärtet sind.

Bezüglich der Polyesterimid-Komponenten (A)(a) bis (e), einschließlich, sei gesagt, daß diese herkömmliche Komponenten sind, die dem Fachmann beispielsweise aus den eingangs erwähnten US-PSen 3 697 471 und 3 426 098 bekannt sind.

Zur Erläuterung kann die aromatische Diamin-Komponente (A)(a) Benzidin, Methylendianilin, Oxydianilin, Diaminodiphenylketon, -sulfon, -sulfoxid, Phenylendiamin, Tolylenediamin, Xyoldiamin, und dergleichen, umfassen. Vorzugsweise wird die Komponente (A)(a) Oxydianilin oder Methylendianilin, und insbesondere bevorzugt Methylendianilin, umfassen.

Zur Erläuterung sei angegeben, daß die Komponente (A)(b), nämlich das aromatische Carbonsäureanhydrid, das zumindest eine weitere Carbonsäuregruppe enthält, Pyromellithsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, Naphthalintetracarbonsäureanhydrid, Benzophenon-2,3,2',3'-tetracarbonsäureanhydrid, und dergleichen, umfassen kann. Die bevorzugten Kompo-

15.10.81

- 5 - 9.

nenten (A) (b) sind Pyromellithsäureanhydrid oder Trimellithsäureanhydrid, und insbesondere Trimellithsäureanhydrid.

Typischerweise wird Terephthalsäure oder ein Di(niedrig)-alkylester (C_1 bis C_6), oder ein anderes reaktives Derivat, z.B. Amid, Acylhalogenid, etc., als Komponente (A) (c) verwendet. Eine kleinere Menge der Terephthalsäure kann durch eine andere Dicarbonsäure oder deren Derivat ersetzt werden, z.B. durch Isophthalsäure, Benzophenondicarbonsäure, Adipinsäure, etc. Bevorzugterweise wird die Komponente (A) (c) Dimethylterephthalat oder Terephthalsäure, und besonders bevorzugt Terephthalsäure enthalten.

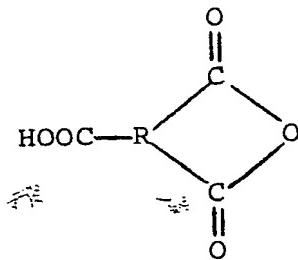
Als weiterer Polyester bildender Bestandteil (A) (d) wird ein vielwertiger Alkohol mit zumindest drei Hydroxylgruppen verwendet. Es kann Glycerin, Pentaerythrit, 1,1,1-Tri-methylopropan, Sorbit, Mannit, Dipentaerythrit, Tris(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat (THEIC), und dergleichen, verwendet werden. Vorzugsweise wird als Komponente (A) (d) Glycerin oder Tris(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat, und besonders bevorzugt die letztgenannte Verbindung, eingesetzt.

Zur Erläuterung sei angeführt, daß die Alkylenglykol-Komponente (A) (d) Äthylenglykol, 1,4-Butandiol, Trimethylen-glykol, Propylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Cyclohexandi-methanol, und dergleichen, einschließen wird. Vorzugsweise wird das Alkylenglykol Äthylenglykol sein.

Hinsichtlich der Polyesteramidimid-Komponenten (B) (a) bis (d), einschließlich, sei gesagt, daß diese herkömmliche Stoffe darstellen, die dem Fachmann beispielsweise durch die Lehren der oben erwähnten US-PS 3 865 785 wohlbekannt sind.

~~- 6 - 10.~~

Wenn auch Trimesyllithsäureanhydrid als das Tricarbonsäure-Material (B)(a) bevorzugt wird, sind dem Fachmann eine Anzahl von geeigneten Tricarbonsäure-Bestandteilen geläufig, die 2,6,7-Naphthalintricarbonsäureanhydrid, 3,3',4-Diphenyltricarbonsäureanhydrid, 3,3',4-Benzophenontricarbonsäureanhydrid, 1,3,4-Cyclopentantricarbonsäureanhydrid, 2,2',3-Diphenyltricarbonsäureanhydrid, Diphenylsulfon-3,3',4-tricarbonsäureanhydrid, Diphenylisopropyliden-3,3',4-tricarbonsäureanhydrid, 3,4,10-Perylentricarbonsäureanhydrid, 3,4-Dicarboxyphenyl-3-carboxyphenylätheranhydrid, Äthylentricarbonsäureanhydrid, 1,2,5-Naphthalintricarbonsäureanhydrid, 1,2,4-Butantricarbonsäureanhydrid, etc., umfassen. Die Tricarbonsäure-Materialien können durch die nachfolgende allgemeine Formel



gekennzeichnet sein, in welcher R ein dreiwertiger organischer Rest ist.

Die als Komponente (B)(b) brauchbaren aromatischen Polyamine können durch die nachfolgende allgemeine Formel

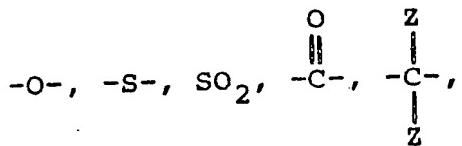


wiedergegeben werden, in welcher R' ein Diorganorest, beispielsweise ein heterocyclischer Rest, ein Alkylenrest, ein Arylenrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen und YGY ist, worin

DR. 10.01

~~-7-11.~~

Y Arylen, wie Phenylen, Toluylén, Anthrylen, Arylenalkylen, wie Phenylénäthylen, etc., bedeutet, G ein zweiwertiger Organorest, ausgewählt aus Alkylenresten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,



ist, worin Z aus Methyl und Trihalogenmethyl, wie Trifluormethyl, Trichlormethyl, etc., ausgewählt ist, der Index n einen Wert von zumindest 2 hat, und X Wasserstoff, eine Amino- oder organische Gruppe, wie Alkylen, Arylen, etc., bedeutet, einschließlich derjenigen, die auch zumindest eine Aminogruppe enthalten. Unter den für die vorliegende Erfindung spezifisch brauchbaren Aminen, allein oder in Mischung, seien die nachfolgenden Verbindungen genannt:

4,4'-Diamino-2,2'-sulfondiphenylmethan,

Aethylendiamin,

Benzoguanamin,

m-Phenyldiamin,

p-Phenyldiamin,

4,4'-Diaminodiphenylpropan,

4,4'-Diaminodiphenylmethanbenzidin,

4,4'-Diaminodiphenylsulfid,

4,4'-Diaminodiphenylsulfon,

3,3'-Diaminodiphenylsulfon,

4,4'-Diaminodiphenyläther.

Wiederum sind die bevorzugten Polyamine Oxydianilin oder Methylendianilin.

Das aliphatische Dicarbonsäure-Material (B) (c) kann gesät-

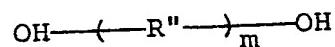
06.10.61

3139618

- 8-
12.

tigt oder ungesättigt sein und bis zu etwa 40 Kohlenstoffatome in der Kette enthalten. Derartige Materialien werden durch Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Korksäure, Pimelinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Dodecandicarbonsäure und Fumarsäure erläutert. Es können die Anhydride verwendet werden.

Als Komponente (B) (d) kann irgendeine aus der Reihe der Diole oder Glykole verwendet werden. Zum Beispiel können solche Verbindungen der allgemeinen Formel



verwendet werden, in welcher der Index m typischerweise einen Wert von etwa 2 bis etwa 12 oder höher aufweist und R" bevorzugt, obwohl nicht notwendigerweise, eine Alkylengruppe ist. Von diesen Diolen oder Glykolen seien Athylenglykol, Propandiole, Butandiole, Pentandiole und Hexandiole, Octandiole, etc., genannt. Athylenglykol wird bevorzugt.

Bei der Herstellung des Polyesterimids (A) sollte normalerweise in Übereinstimmung mit der üblichen Arbeitsweise ein Überschuß an Alkoholgruppen über die Carboxylgruppen vorliegen. Die bevorzugten Verhältnisse der Bestandteile, und des Verhältnisses von Estergruppen zu Imidgruppen, sind in vollem Umfang herkömmlich (vgl. die oben zitierten Patentschriften) und es werden die besonders bevorzugten Verhältnisse der Bestandteile weiter unten mehr im einzelnen beispielhaft angegeben werden. Das Polyesterimid kann auf zwei Wegen hergestellt werden, von denen beide geeignete Lacke zum Mischen gemäß der vorliegenden Erfindung liefern. Bei der einen Arbeitsweise werden zu Beginn der Polymerisation alle Reaktionsteilnehmer in das Reaktionsgefäß eingetragen.

~~-9-73.~~

Die Reaktion wird in üblicher Weise durchgeführt, z.B. unter Bedingungen, wo das Nebenprodukt destilliert, z.B. bei 190°C bis 250°C, bis die Säurezahl einer Probe auf einen Wert von unterhalb etwa 6 bis 7 mg KOH/g, und vorzugsweise bis herunter auf weniger als 1,0 fällt, und dann das Erhitzen des Reaktionsgemisches unterbrochen. Das Lösungsmittel kann dann zu der heißen Mischung zugesetzt werden und diese wird für den Zeitraum, der zur Sicherstellung einer homogenen Mischung benötigt wird, heiß gehalten. Auf einem anderen Weg wird eine Zweistufenreaktion durchgeführt. Zuerst wird ein hydroxylreicher Polyester aus den Bestandteilen (c), (d) und (e) hergestellt und nach Beendigung dieser Reaktion dann die Bestandteile (a) und (b) zugegeben und die Reaktion unter den Bedingungen einer Nebenprodukt-Destillation fortgesetzt, wobei die Säurezahl wiederum auf einen Wert von 6 bis 7, z.B. bis 1,0 oder darunter, fällt. Das Erhitzen wird unterbrochen und anschließend das Lösungsmittel wie zuvor wiederum zu der heißen Reaktionsmischung zugegeben.

Zur Herstellung des Polyesteramidimids liegt das äquivalente Verhältnis von Tricarbonsäure-Material, wie Trimellitsäureanhydrid, zu aliphatischem Dicarbonsäure-Material, wie Azelainsäure, im Bereich von etwa 1 : 3 und 9 : 1, und ist bevorzugterweise 3 : 1. Das Verhältnis der Äquivalente von Tricarbonsäure-Material zu Polyamin, wie Methylendianilin, liegt im Bereich von etwa 1 : 4 bis 9 : 10, und ist bevorzugterweise etwa 3 : 4. Das äquivalente Verhältnis von Polyamin, wie Methylendianilin zu Glykol, wie Äthylenglykol, liegt im Bereich von etwa 99 : 1 bis 4 : 1, und ist besonders bevorzugt etwa 9 : 1. Im allgemeinen werden die Bestandteile bei 190°C bis 250°C umgesetzt, bis der gewünschte Carboxylgehalt erreicht ist, der etwa 2,5 bis 2,7 % beträgt. Das Glykol wird zugesetzt, wenn das Tricarbonsäure-

06.10.81

3139618

- 10 - 14

Material, die aliphatische Säure und das Polyamin zu dem gewünschten Carboxylgehalt umgesetzt worden sind. Die Tri-carbonsäure und die aliphatische Säure können zusammen oder getrennt zu dem Polyamin zugegeben werden.

Bei den Ausführungsformen, welche ein Lösungsmittel verwenden, ist das im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfahrung bevorzugt verwendete aromatische Lösungsmittel Kresol. In Verbindung mit Kresol werden irgendwelche aus der Zahl der Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, einschließlich Solvesso 100, das eine Mischung von Mono-, Di- und Trialkyl-(hauptsächlich Methyl)-benzolen ist, mit einem Flammpunkt von etwa 45°C (113°F) und einem Destillationsbereich von etwa 159° bis 178°C (318°F bis 352°F) verwendet, wobei ein derartiges Lösungsmittel von der Firma Exxon Company hergestellt wird. Ein anderes, im vorliegenden Zusammenhang brauchbares Lösungsmittel ist Exxon 670-Lösungsmittel, eine Mischung von Mono-, Di- und Trialkyl-(hauptsächlich Methyl)-benzolen mit einer API-Dichte [16°C (60°F)] von 31,6 %, einem spezifischen Gewicht bei 16°C (60°F) von 0,8676, einem Misch-Anilinpunkt von -12°C (11°F) und einem Destillationsbereich von etwa 142° bis 174°C (288°F bis 346°F).

Lacke für die Beschichtung von Leitern werden durch Mischen der Harze oder der Lösungen der Harze (A) und (B) innerhalb der oben angegebenen und nachfolgend durch Beispiele belegten Verhältnisse hergestellt.

Die so hergestellten Drahtlacke werden auf einen elektrischen Leiter, z.B. auf Kupfer-, Aluminium-, Silber- oder rostfreiem Stahldraht in herkömmlicher Weise aufgebracht. Zur Erläuterung sei bemerkt, daß Drahtgeschwindigkeiten von 4,6 bis 19,8 m/min (15 bis 65 feet/min) mit Drahtturm-Tem-

~~- 11-15.~~

peraturen von 121° und 493°C (250° und 920°F) angewandt werden können. Der Aufbau der Schicht auf dem Draht kann durch wiederholte Durchgänge durch die Harzzubereitung gesteigert werden. Die aus den erfindungsgemäßen Lacken hergestellten Überzüge haben ausgezeichnete Glätte, Beibehaltung der Biegsamkeit oder Flexibilität, Stetigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit, Wärmealterung, Verlustfaktoren, Durchschneidebeständigkeit, Wärmeschock, Abriebbeständigkeit und Durchschlagfestigkeit.

Wenn die Lacke der vorliegenden Erfindung als Unterschicht verwendet werden, werden sie auf den Leiter, wie oben geschildert, aufgebracht und bis zu herkömmlichen Dicken, z.B. durch Vielfachschritte, aufgebaut. Dann wird eine Ummantelung von geringerer Wandstärke aus einem verscheidenartigen Lack als Oberschicht aufgebracht. Dieser Lack kann, jedoch ohne Beschränkung, ein Polyamidimid sein, z.B. das Reaktionsprodukt in der Wärme von Trimellithsäureanhydrid und Methylendianilindiisocyanat, oder eines Ätherimids, eines Polyesters, eines Nylons, eines isocyanurierten Polyesterpolyimids, und dergleichen. Wenn die Lacke der vorliegenden Erfindung als Oberschicht verwendet werden, bringt man sie als Ummantelung von geringerer Wandstärke auf einem Leiter auf, der vorher mit einer Unterschicht eines verschiedenartigen Lackes, wie beispielsweise mit einem Polyester oder einem Polyesterimid, etc., versehen worden ist. Geeignete Lacke vom zweiten Typ werden z.B. in den US-PSen 2 936 296, 3 342 780, 3 426 098, 3 428 486 und 3 493 413 gezeigt, auf die hier Bezug genommen wird, um eine zu sehr ins einzelne gehende Beschreibung zu vermeiden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, sollen jedoch diese, sowie die

06.10.81

~~- 12-16.~~

Ansprüche keinesfalls einschränken.

B e i s p i e l 1

(a) Polyesterimid - Ein Polyesterimid-Drahtlack wird hergestellt, indem man in einen Kolben von geeigneter Größe die nachfolgenden Bestandteile einbringt:

	<u>Gewichtsteile</u>
Athylenglykol	214,2
Terephthalsäure	582,5
Tris(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat	820,7
Tetraisopropyltitanat	22,2
Kresol	1076,4
Methylendianilin	298,1
Trimellithsäureanhydrid	574,0

Die Bestandteile werden etwa 2 Stunden lang auf etwa 215°C erhitzt und auf dieser Temperatur etwa 8 bis 10 Stunden lang gehalten. Dann wird ausreichend Kresol zugesetzt, um den Feststoffgehalt auf 27 Gewichtsprozent herabzusetzen und die Mischung 8 Stunden lang auf etwa 200°C gehalten, bis sie vollständig homogen ist.

(b) Polyesteramidimid - Ein mit einem Thermometer, einer Dean-Stark-Falle, einem Rührer, einem Kühler, einem Zugabe-Statzen und einem Stickstoffeinleitungsrohr versehenes Reaktionsgefäß wird mit 211,5 Teilen Azelainsäure, 648 Teilen Trimellithsäureanhydrid, 892 Teilen Methylendianilin, 1 Teil Tetraisopropyltitanat und 1227 Teilen eines Lösungsmittels, das aus 55 Teilen Kresol und 45 Teilen Phenol besteht, beschickt. Der Inhalt wird auf 200° bis 205°C erhitzt, das Wasser gesammelt und die Temperatur gehalten, bis ein Carboxylgehalt von 3,4 erreicht ist. Dann werden

~~- 13 - 17.~~

weitere 3070 Teile des obigen Kresol-Phenol-Lösungsmittels zugegeben, das Erhitzen auf etwa 200°C fortgesetzt, bis der Prozentgehalt an Carboxyl etwa 1,8 beträgt. Zu diesem Zeitpunkt werden 40 Teile Athylenglykol zugegeben und eine Temperatur von annähernd 200°C aufrechtgehalten, bis der Prozentgehalt an Carboxyl 0,55 beträgt. Der Inhalt wird dann unter Verwendung eines Lösungsmittels, das aus 75 Teilen Kresol und 25 Teilen Solvesso 100-Kohlenwasserstoff besteht, auf annähernd 25 % Feststoffe verdünnt. Die Gardner-Holt-Viskosität ist z 1 3/4 oder etwa 3,4 cm²/s (3400 cSt) bei 25°C.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der derzeitigen Drahtbeschichtungsversuche unter Verwendung eines Polyesterimid-Drahtlacks des Typs von Beispiel 1(a) (Imidex-E der Firma General Electric Company) und einer Mischung eines derartigen Lackes mit einem Polyesteramidimid-Lack des Typs, wie er in Beispiel 1(b) beschrieben ist, angegeben. Die Mischung wurde durch Mischen von 95 Teilen des 27%igen Polyesterimid-Lacks mit 5 Teilen des Polyesteramidimid-Lacks mit 25 % Feststoffen hergestellt. Der beschichtete elektrische Leiter war ein Kupfer-Magnetdraht mit einem Durchmesser von 1,024 mm (0,0403 inch), wobei der Draht in einem 4,6 m (15 foot) hohen, gasbeheizten Turm mit einer Bodentemperatur von 245°C und einer oberen Temperatur von 400°C gehärtet wurde. Der Draht wurde nach dem Beschichten und Härteten visuell in üblicher Weise auf seine Glätte hin betrachtet und die Flexibilität bei 25 % Dehnung untersucht; die Untersuchung auf Wärmeschock erfolgte bei 220°C, nachdem er um 20 % gereckt worden war, und auf Durchbrennen, was ein Hinweis auf die Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen in der Wicklung eines blockierten Motors ist. Derartige Untersuchungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und bei-

006-100-01

- 14-18

spielsweise in den US-PSen 2 936 296, 3 297 785 und 3 555 113, und auch an anderen Stellen, beschrieben. Die Flexibilität der Beschichtungen werden kennzeichnenderweise durch Recken des beschichteten elektrischen Leiters um 25 % seiner ursprünglichen Länge und Wickeln desselben um einen abgestuften Dorn mit Durchmessern vom Ein-, Zwei- und Dreifachen des Drahtdurchmessers bestimmt, wobei der kleinste Dordurchmesser, bei welchem kein Versagen erfolgt, als Versuchswert genommen wird. Die Bestimmung des Verlustfaktors (D.F.) erfolgt durch Eintauchen eines gebogenen Abschnittes eines beschichteten Drahtes in heißes Quecksilber und Messen bei 60 bis 1000 Hertz mittels einer General Radio Bridge, oder deren Äquivalent, die mit der Probe und dem Quecksilber verbunden ist. Die Werte werden in Prozenteinheiten bei der spezifizierten Temperatur in Celsiusgraden angegeben (Reference National Electrical Manufacturers Association Publ. No. MW 1000 Part 3, paragraph 9.1.1). Die Alterung in der Wärme wird durch Plazieren einer Spule von ungerecktem, ungebogenen beschichteten Draht in einem Ofen unter den spezifizierten Bedingungen durchgeführt und nach 21 Stunden bewertet. Die Werte werden in Dorndurchmessern angegeben, bei welchen nach 21 Stunden bei 175°C und 0 % Recken kein Versagen auftritt. Die Durchschneidetemperatur wird bestimmt, indem man zwei Drahtlängen in rechten Winkeln anordnet, eine Länge mit einem Gewicht belastet und die Temperatur erhöht, bis das thermoplastische Fließen einen elektrischen Kurzschluß bewirkt. Die Werte werden in Celsiusgraden bei 2000 g angegeben (Reference NEMA-Method 50.1.1). Die Durchschlagfestigkeit wird an verdrillten Proben bestimmt, an welche eine 60 Hertz-Spannung angelegt wird, bis der Durchschlag erfolgt. Die Durchschlagsspannung wird mit einem Meßgerät gemessen, das eine Kalibrierung in Effektivvolt (root-mean-square volts) aufweist. Die Werte werden in Kilo-

- /15 -

00-10-01

~~- 15 - 19.~~

volt (kV) angegeben (Reference NEMA-Method 7.1.1).

Die beschichteten Drähte haben die folgenden Eigenschaften:

T a b e l l e

Mit Polyesterimid und mit Polyesterimid-Polyesteramidimid
beschichtete Drähte

<u>Beispiel</u>	<u>1A**</u>	<u>1</u>
<u>Zusammensetzung (Gewichtsteile)</u>		
Polyesterimid-(a)-Lack	100	95
Polyesteramidimid-(b)-Lack	-	5
Arbeitsweise		
Drahtgeschwindigkeit ^{m/min} (foot/min)	17,4 (57)	17,4 (57)
Dickenaufbau ^{µm} (mil)	~76 (~3,0)	~76 (~3,0)

Eigenschaften

	Glatt	Glätter
Glätte		
Biegen, 25 %, Durchmesser	1	1
Kontinuität Bruchstellen/61 m (Bruchstellen/200 feet)	3	0
Verlustfaktor, 220°C	4,4	5,5
Durchschneiden, °C	397	384
Durchschlagfestigkeit, kV	8	11
Wärmealterung, 21 h/175°C	1X	1X
Abrieb, einmal Kratzen	1100	1300
Wiederholt Kratzen	27	30

Der Draht gemäß der vorliegenden Erfindung war glatter und hatte eine bessere Kontinuität und eine bessere Abriebbeständigkeit. Wenn die Beschichtungsgeschwindigkeit auf 19,8 m/min

06.10.81

3139618

- 16 - 20.

(65 feet/min) gesteigert wurde, begann die Polyesterimid-Vergleichsprobe wellig zu werden, Blasen zu bilden und sich zu verschlechtern. Die gemischte Zubereitung gemäß der vorliegenden Erfindung ließ sich auch bei 19,8 m/min (65 feet/min) Beschichtungsgeschwindigkeit genau so gut beschichten, wie bei 17,4 m/min (57 feet/min).

Beispiel 2

Nach dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 wurden 95 Gewichtsteile eines kommerziellen Polyesterimids aus Äthylen-glykol, Tris(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat, Methylendianilin, Trimellithsäureanhydrid und Terephthalsäure mit einem Gehalt von 25 % Feststoffen in Kresol-Lösungsmittel und 5 Gewichtsteile eines kommerziellen Polyesteramidimids aus Azelainsäure, Trimellithsäureanhydrid, Methylendianilin und Äthylen-glykol in einem Kresol-Phenol/Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel mit einem Gehalt von 27 % Feststoffen 30 Minuten lang gemischt und anschließend filtriert. Die erhaltene erfundsgemäße Zubereitung hatte einen Feststoffgehalt von 26,0 bis 28,0 bei 200°C und eine Viskosität im Bereich von 350 bis 550 mPa.s (350 bis 550 cP) bei 30°C.

Beispiel 3

Das allgemeine Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei der Polyesterimid-Gehalt auf 93 Gewichtsteile verringert und der Polyesteramidimid-Gehalt auf 7 Gewichtsteile erhöht wurde. Der Feststoffgehalt lag im Bereich von 26 bis 28 Gewichtsprozent bei 200°C und die Viskosität im Bereich von 350 bis 550 mPa.s (350 bis 550 cP) bei 30°C. Im Vergleich zu Beispiel 2 lieferte dieses Beispiel beschichtete Leiter mit etwas verbesserten thermischen Eigenschaften.

Es wurden in einem wie oben beschriebenen Turm zweifach beschichtete Drähte hergestellt.

- 17 - 21.

Auf den ersten Draht wurde ein Basisüberzug aus einem Polyester von Dimethylterephthalat, Äthylenglykol und Glycerin, hergestellt gemäß der US-PS 2 936 296, in einer Dicke von etwa 58,4 µm (2,3 mil) aufgebracht. Auf diese Beschichtung wurde dann ein dünnerer, darüberliegender Überzug von 7,6 µm (0,3 mil) aus dem gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid des Beispiels aufgebracht. Man erhielt einen beschichteten Kupferleiter gemäß der vorliegenden Erfindung.

Im zweiten Fall enthielt ein mit dem gemischten Polyester-imid-Polyesteramidimid gemäß der vorliegenden Erfindung beschichteter Draht (Beispiel 1) eine darauf aufgebrachte äußere Schicht eines Amidimids, hergestellt durch Mischen und Erhitzen von Trimellithsäureanhydrid und dem Diisocyanat von Methylendianilin. Man erhielt einen beschichteten Kupferleiter gemäß der vorliegenden Erfindung.

Auf alle in der vorliegenden Beschreibung angeführten Patentschriften und Veröffentlichungen wird ausdrücklich Bezug genommen und der Offenbarungsgehalt aller dieser Veröffentlichungen durch diese Bezugnahme in vollem Umfang in die vorliegende Anmeldung aufgenommen. Offensichtlich ist es möglich, in der vorliegenden Erfindung nach Kenntnisnahme der vorliegenden Beschreibung viele Variationen durchzuführen. Beispielsweise kann das Alkyltitanat weggelassen werden. Blockierte Polyisocyanate und/oder Phenol-Formaldehydharz kann zugegeben werden oder sie können mit einem Melamin-Formaldehydharz substituiert sein. Metalltrockner können ebenfalls zugesetzt werden, z.B. 0,2 bis 1,0 %, bezogen auf die gesamten Feststoffe, an Zinkoctoat, Cadmium-linoleat, Calciumoctoat, und dergleichen. Alle derartigen offensichtlichen Veränderungen liegen im Rahmen der vorliegenden Erfindung bzw. der anliegenden Patentansprüche.
